

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年12月20日 (20.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/96490 A1

(51) 国際特許分類: C09J 123/12, 157/02, 201/00
(72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04947
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木島正人 (KIJIMA, Masato) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
(22) 国際出願日: 2001年6月12日 (12.06.2001)
(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語
(81) 指定国 (国内): JP, US.
(26) 国際公開の言語: 日本語
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(30) 優先権データ:
特願2000-178420 2000年6月14日 (14.06.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書

[機密有]

(54) Title: POLYOLEFIN RESIN FOR HOT-MELT ADHESIVE

(54) 発明の名称: ポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂

(57) Abstract: A polyolefin resin for hot-melt adhesives which comprises: [I] 20 to 99 wt.% propylene polymer having (1) a mesopentad content (mmmm) of 0.2 to 0.6 and (2) a racemic pentad content (rrrr) satisfying the relationship $[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.1$; and [II] 80 to 1 wt.% tackifier resin. The resin is excellent in thermal stability and flowability at high temperatures, is easily applicable, has little fear of generating toxic gases, etc. upon discard or incineration, and is hence friendly to the global environment. It has excellent adhesion even to lowly polar substances, and the adhesive layer also has excellent heat resistance.

(57) 要約:

本発明のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂は、(1)メソペンタッド分率 (mmmm) が 0.2 ~ 0.6 である、及び(2)ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が、 $[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$ である、を満たすプロピレン重合体 [I] 20 ~ 99 質量%、並びに粘着性付与樹脂 [II] 80 ~ 1 質量% からなるものである。このようなポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂は、高温下での熱安定性や流動性に優れ、塗布が容易であり、廃棄時や焼却時に有毒ガス等の発生する恐れが少なく地球環境に優しく、低極性物質への接着性にも優れ、かつ、その接着面が耐熱性にも優れるものである。

WO 01/96490 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂

技術分野

本発明は、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用、製袋用等に用いられるホットメルト接着剤用樹脂に関し、詳しくは、高温下での耐熱性や流動性に優れ、低極性物質への接着性にも優れる新規なポリオレフィン系のホットメルト接着剤用樹脂に関するものである。

背景技術

高分子を熱で溶融し接着させるホットメルト法による接着において用いられるホットメルト接着剤は、高速塗工性、速硬化性、無溶剤性、バリヤ性、省エネルギー性、経済性等に優れるため各種分野において利用が拡大している。従来のホットメルト接着剤としては、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンプロック共重合体などのベースポリマーに粘着性付与樹脂や可塑剤を配合した樹脂が主に使用されている。しかしながら、前記のようなベースポリマーは、二重結合を多量に含有するため、前記ベースポリマーを用いて配合されたホットメルト接着剤用樹脂は、加熱時の熱安定性が悪く、塗工時に酸化、ゲル化、分解、着色などを起こしたり、接着部の強度が経時変化を起こすといったような問題があった。また、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの低極性物質に対する接着性にも劣るという欠点もあった。このような低極性物質向け

には、従来からもポリプロピレンなどをベースとする樹脂は存在したが、これらは、熱安定性には優れるものの、ベースポリマーの硬度が高すぎ、流動性に劣るため高温下で塗工する必要があり、高温下での熱安定性が低くかつ、充分な接着性が得られないという問題があった。

発明の開示

本発明は、ホットメルト接着剤用樹脂における前記のような問題点及び欠点を改良し、高温下での熱安定性や流動性に優れ、低極性物質への接着性にも優れ、かつ、その接着面が耐熱性にも優れるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のプロピレン重合体と粘着性付与樹脂からなるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂が、本目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂を提供するものである。

[1] 下記の(1)及び(2)を満たすプロピレン重合体

[I] 20～99質量%、

(1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 0.2～0.6 である

(2) ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) が下記の関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$$

及び粘着性付与樹脂 [II] 80～1質量%からなるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

[2] プロピレン重合体 [I] が下記の(3)を満たすプロ

ピレン重合体である上記〔1〕記載のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

(3) テトラリン中 135°C にて測定した極限粘度 [η] が 0.01 ~ 2.0 デシリットル/g である

〔3〕 プロピレン重合体〔I〕が下記の〔4〕を満たすプロピレン重合体である上記〔1〕又は〔2〕に記載のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

(4) 昇温クロマトグラフィーにおける 25°C 以下で溶出する成分量 (W25) が 20 ~ 100 質量% である

〔4〕 プロピレン重合体〔I〕が 2 個の架橋基を介して架橋構造を形成してなる遷移金属化合物と助触媒からなるメタロセン触媒を用いて重合させたものである上記〔1〕 ~ 〔3〕のいずれかに記載のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

〔5〕 粘着性付与樹脂〔II〕が、水素化石油樹脂である上記〔1〕 ~ 〔4〕のいずれかに記載のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、特定のプロピレン重合体〔I〕 20 ~ 99 質量% 及び粘着性付与樹脂〔II〕 80 ~ 1 質量% からなるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂である。本発明のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂は、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用、製袋用など様々な分野に利用できる。

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明に用いられる特定のプロピレン重合体〔I〕は、下記の

(1) 及び (2) を満たすプロピレン重合体である。

(1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 0. 2 ~ 0. 6 である

(2) ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) が下記の関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0. 1$$

本発明におけるプロピレン重合体としては、前記 (1) 及び (2) を満たせばよいが、メソペンタッド分率 (m m m m) が 0. 3 ~ 0. 6 が好ましく、0. 4 ~ 0. 5 がさらに好ましく、ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) が

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0. 08 \text{ であることが好ましく、}$$

$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0. 06$ であることがさらに好ましく、

$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0. 05$ であることが特に好ましい。

前記プロピレン重合体 [I] が、上記の関係を満たすと、得られるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂の弾性率の低さと耐熱性とのバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）と接着性に優れ、耐熱性にも優れるという利点がある。

前記プロピレン重合体のメソペンタッド分率 (m m m m) が 0. 2 未満では、耐熱性が十分でない。0. 6 を越えると弾性率が高くなり好ましくなく、また、融点も高くなるため塗布に高温を要するようになる。前記プロピレン重合体の $[r r r r / (1 - m m m m)]$ が 0. 1 を越えると耐熱性低下の原因となる。

なお、本発明で用いられるメソペンタッド分率 (m m m m 分率) とは、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Mac

「*romolecules, 6, 925 (1973)*」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C - NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペントッド単位でのメソ分率である。これが大きくなると、立体規則性が高くなることを意味する。同じくラセミペントッド分率 ($r\ r\ r\ r$ 分率) とは、ポリプロピレン分子鎖中のペントッド単位でのラセミ分率である。 [$r\ r\ r\ r / (1 - m\ m\ m\ m)$] は、上記のペントッド単位の分率から求められ、プロピレン重合体の立体規則性分布の均一さを表わす指標である。この値が大きくなると立体規則性分布が広がり、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高立体規則性 PP と APP の混合物となり、接着性が低下したり、塗布に高温を要することを意味する。なお、 ^{13}C - NMRスペクトルの測定は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「*Macromolecules, 8, 687 (1975)*」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行う。

装置：日本電子（株）製 JNM - EX 400 型 ^{13}C - NMR 装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：22.0 mg / ミリリットル

溶媒：1, 2, 4 - トリクロロベンゼンと重ベンゼンの 90 :

10 (容量比) 混合溶媒

温度：130 °C

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

本発明におけるプロピレン重合体としては、前記の要件の他に、

(3) テトラリン中 135 °C にて測定した極限粘度 [η] が

0.01～2.0デシリットル/gであるものが好ましい。なかでもより好ましくは0.1～1.5デシリットル/g、特に好ましくは0.15～1.2デシリットル/gである。極限粘度[η]が0.01デシリットル/g未満では、十分な接着強度が得られないことがある。また2.0デシリットル/gを越えると、流動性が低下するため塗工性が不良となることがある。

さらに、前記(1)、(2)、(3)の要件の他に、

(4) 昇温クロマトグラフィーにおける25°C以下で溶出する成分量(W25)が20～100質量%であるものが好ましく、30～100質量%がさらに好ましく、50～100質量%が特に好ましく、60～100質量%が最も好ましい。W25とは、実施例において述べる操作法、装置構成及び測定条件の昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるTREFのカラム温度25°Cにおいて充填剤に吸着されないで溶出する成分の量(質量%)である。W25は、プロピレン重合体が軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の低い成分が多くなったり、及び/又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。本発明においては、W25が20%未満では、柔軟性がなくなり好ましくないことがある。

本発明におけるプロピレン重合体としては、さらに下記の①～④のいずれかの要件を満たすものが好ましい。

①ゲルパーミエイション(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が4以下、さらに好ましくは3.5以下、特に好ましくは3以下である。分子量分布(M_w/M_n)が4を越えるとべたつきが発生したりすることがある。なお、上記 M_w/M_n は、実施例において述べるゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)

法により求められる。

②DSC測定による融解吸熱量 ΔH が30J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。 ΔH は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。

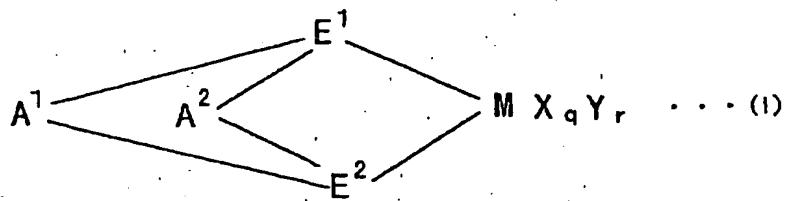
③融点(T_m)及び結晶化温度(T_c)があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に T_m については100°C以下であることが好ましい。なお、 ΔH 、 T_m 及び T_c は、実施例において述べるDSC測定により求める。

④引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

本発明に用いられるプロピレン重合体としては、前記(1)及び(2)を満たすものであればよく、本発明の目的を損なわない範囲で、プロピレン以外のコモノマーを2質量%以下共重合させたものであっても構わない。コモノマーとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明に用いられるプロピレン重合体[I]の製造方法としては、(A)2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と(B)助触媒を組み合わせて得られるメタロセン触媒を用いてプロピレンを重合または共重合する方法が好ましい。具体的に例示すれば、

一般式(I)



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっていてもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-A₁R¹-を示し、R₁は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよ

い。q は 1 ~ 5 の整数で [(M の原子価) - 2] を示し、r は 0 ~ 3 の整数を示す。)

で表される遷移金属化合物 (A)、及び該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物 (B-1) 及びアルミノキサン (B-2) から選ばれる助触媒成分 (B) を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを重合又は共重合させる方法が挙げられる。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - n - プチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4 - イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (5, 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4, 7 - ジ - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - メチル - 4 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1,

2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, など及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。

次に、(B) 成分のうちの (B-1) 成分としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリー-n-ブチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸メチル (トリー-n-ブチル) アンモニウム, テトラフェニル硼酸ベンジル (トリー-n-ブチル) アンモニウムなどを挙げることができる。

(B-1) は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、(B-2) 成分のアルミノキサンとしては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以

上を組み合わせて用いてもよい。

前記重合用触媒としては、上記（A）成分及び（B）成分に加えて（C）成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

ここで、プロピレンの重合に際しては、触媒成分の少なくとも一種を適當な担体に担持して用いることができる。

重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、塊状重合法、溶液重合法が特に好ましい。

重合温度は通常 $-100\sim250^{\circ}\text{C}$ 、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記（A）成分（モル比）が好ましくは $1\sim10^8$ 、特に $100\sim10^6$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は通常、常圧～20MPa（gauge）である。

本発明のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂に用いられる粘着性付与樹脂〔II〕としては、生松ヤニを原料としたロジン樹脂、松の精油から得られる α -ピネン、 β -ピネンを原料とした

テルペン樹脂、石油ナフサなどの熱分解により副産物として生成する不飽和炭化水素を含む留分を重合して樹脂化して得られる石油樹脂、および、それらの水素添加物などが挙げられる。粘着性付与樹脂【II】としては、出光石油化学製 アイマープ P-125、同アイマープ P-100、同アイマープ P-90、三洋化成工業製 ユーメックス 1001、三井化学製 ハイレツ T1115、ヤスハラケミカル製 クリアロンK100、トーネックス製 ECR227、同エスコレツツ2101、荒川化学製 アルコン P100、ハーキュレス (Hercules) 製 Regalrez 1078などを挙げることができる。

本発明では、ベースポリマーとの相溶性を考慮し、水素添加物を用いることが好ましい。中でも、熱安定性に優れる石油樹脂の水素化物がより好ましい。

また、本発明において、必要に応じて (C) 可塑剤、(D) 無機フィラー、(E) 酸化防止剤などの各種添加剤、などを配合することができる。(C) 可塑剤としては、パラフィン系プロセスオイル、ポリオレフィン系ワックス、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、脂肪酸エステル類、グリコール類、エポキシ系高分子可塑剤、ナフテン系オイル、など、(D) 無機フィラーとしては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、など、(E) 酸化防止剤としては、トリスノニフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、アデカスタブ1178(旭電化(製))、スタミライザーTNP(住友化学(製))、イルガフオス168(チバ・セペシャルティ・ケミカルズ(製))、Sandstab P-E PQ(サンド(製))、等のリン系酸化防止剤、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシ

ルー 3 - (3', 5' - ジ - t - プチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、スミライザー B H T (住友化学(製))、イルガノックス 1010 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(製))、等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート)、スミライザー T P L (住友化学(製))、ヨシノックス D L T P (吉富製薬(製)) アンチオックス L (日本油脂(製))、等のイオウ系酸化防止剤、などを例示できる。

本発明のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂は、前記プロピレン重合体 [I] 20 ~ 99 質量% と粘着性付与樹脂 [II] 80 ~ 1 質量% からなる。好ましくは、前記プロピレン重合体 [I] 25 ~ 95 質量% と粘着性付与樹脂 [II] 75 ~ 5 質量% からなる。さらに好ましくは、前記プロピレン重合体 [I] 30 ~ 85 質量% と粘着性付与樹脂 [II] 70 ~ 15 質量% からなる。特に好ましくは、前記プロピレン重合体 [I] 35 ~ 75 質量% と粘着性付与樹脂 [II] 65 ~ 25 質量% からなる。

(ポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂の製造方法)

本発明のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂は、前記プロピレン重合体 [I] 20 ~ 99 質量% と粘着性付与樹脂 [II] 80 ~ 1 質量%、及び所望に応じて用いられる各種添加剤とをヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドし、単軸又は2軸押出機、プラストミルやバンバリーミキサー等により、溶融混練したものである。プロピレン重合体 [I] と粘着性付与樹脂 [II] の好ましい配合量は上記と同様である。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、前記の (C) 可塑剤、(D) 無機フィラー、(E) 酸化防止剤などが挙げられる。(C) 可塑剤の配合量は、ポリオレフィ

ン系ホットメルト接着剤用樹脂中 0 ~ 50 質量%が好ましく、0 ~ 30 質量%がより好ましい。(D) 無機フィラーの配合量は、ポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂中 0 ~ 50 質量%が好ましく、0 ~ 30 質量%がより好ましい。(E) 酸化防止剤の配合量は、ポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂中 0 ~ 1 質量%が好ましく、0 ~ 0.5 質量%がより好ましい。

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

〔プロピレン重合体 (P1) の製造〕

(1) 錯体の合成

(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0 g (6.97 mmol) を THF 50 mL に溶解し -78 °C に冷却する。ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 mL (14.2 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄する。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 mmol) を得た。(収率 84 %)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88

mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78°C に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 7.6 mL (11.7 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 40 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3.06 g (5.07 mmol) を得た。(収率 73%)

¹H-NMR (90 MHz, THF-d₈) による測定の結果は、
: δ 0.04 (s, 18 H, トリメチルシリル), 0.48
(s, 12 H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6 H, メチル), 2.59 (s, 4 H, メチレン), 3.38 (q, 4 H, メチレン), 6.2-7.7 (m, 8 H, Ar-H) であった。

窒素気流下で前記で得られたりチウム塩をトルエン 50 mL に溶解する。-78°C に冷却し、ここへ予め-78°C に冷却した四塩化ジルコニウム 1.2 g (5.1 mmol) のトルエン (20 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後、室温で 6 時間攪拌する。その反応溶液の溶媒を留去する。得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) - ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.9 g (1.33 mmol) を得た。(収率 26%)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) による測定の結果は、:
δ 0.0 (s, 18 H, トリメチルシリル), 1.02,
1.12 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd,
4 H, メチレン), 7.1-7.6 (m, 8 H, Ar-H) であった。

(2) プロピレンの重合

攪拌機付き、内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン4リットル、トリイソブチルアルミニウム2ミリモル、さらに、メチルアルミニオキサン（アルベマール社製）2ミリモルと、前記で得た（1, 2'-ジメチルシリレン）（2, 1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-トリメチルシリルメチルインデニルジルコニウムジクロライド2マイクロモルを、順次投入した。次いで、水素を0.2 MPa (gauge) 導入した後、60°Cまで温度を上昇させながら、全圧で0.8 MPa (gauge) までプロピレンガスを導入した。重合中、全圧が0.8 MPa (gauge) になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度60°Cで、30分間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン重合体（P1）を得た。

上記で得たプロピレン重合体（P1）に以下の添加剤を処方し、单軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC-35-20型）にて押し出し造粒し、ペレットを製造した。

（添加剤処方）

- ・フェノール系酸化防止剤：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製
イルガノックス1010
500 ppm

- ・リン系酸化防止剤：イルガフォス168
1,000 ppm

以下に示す「プロピレン重合体の樹脂特性の評価方法」により得られた結果を第1表に示す。

「プロピレン重合体の樹脂特性の評価方法」

（1） $[\eta]$ の測定

(株) 離合社の V M R - 0 5 3 型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中 1 3 5 °C において測定した。

(2) ペンタッド分率の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(3) メルトフローレート (M F R) の測定

J I S K 7 2 1 0 に準拠し、2 3 0 °C、荷重 2 1. 1 8 N で測定した。

(4) 分子量分布 (M w / M n) の測定

M w / M n は、以下に述べる装置により測定した。

G P C 測定装置

カラム : T O S O G M H H R - H (S) H T

検出器 : 液体クロマトグラム用 R I 検出器

W A T E R S 1 5 0 C

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン

測定温度 : 1 4 5 °C

流速 : 1. 0 ミリリットル / 分

試料濃度 : 2. 2 m g / ミリリットル

注入量 : 1 6 0 マイクロリットル

検量線 : U n i v e r s a l C a l i b r a t i o n

解析プログラム : H T - G P C (V e r. 1. 0)

(5) D S C 測定

示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, D S C - 7) を用い、試料 1 0 m g を窒素雰囲気下 1 2 0 °C で 3 分間溶融した後、1 °C / 分で - 4 0 °C まで降温したときに得られる結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップを結晶化温度 : T c とした。さらに、

-40°Cで3分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られる融解吸熱量を ΔH とした。また、このときに得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点: T_m とした。

(6) 昇温分別クロマトグラフ

以下のようにして、溶出曲線におけるT R E F のカラム温度 25°Cにおいて充填剤に吸着されないで溶出する成分の量 W 25 (質量%)を求めた。

(a) 操作法

試料溶液を温度 135°Cに調節した T R E F カラムに導入し、次いで降温速度 5°C/時間にて徐々に 0°Cまで降温し、30分間ホールドし、試料を充填剤に吸着させる。その後、昇温速度 40°C/時間にてカラムを 135°Cまで昇温し、溶出曲線を得た。

(b) 装置構成

T R E F カラム : G L サイエンス社製 シリカゲルカラム

(4.6 φ × 150 mm)

フローセル : G L サイエンス社製 光路長 1 mm KBr
セル

送液ポンプ : センシュウ科学社製 S S C - 3100 ポン
プ

バルブオーブン : G L サイエンス社製 M O D E L 554 オー
ブン (高温型)

T R E F オーブン : G L サイエンス社製

二系列温調器 : 理学工業社製 R E X - C 100 温調器

検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器

F O X B O R O 社製 M I R A N 1 A
C V F

10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ
 ループ : バルコ社製 500マイクロリットルループ

(c) 測定条件

溶媒 : 0-ジクロロベンゼン
 試料濃度 : 7.5 g / リットル
 注入量 : 500マイクロリットル
 ポンプ流量 : 2.0ミリリットル / 分
 検出波数 : 3.41 μm
 カラム充填剤 : クロモソルブP (30~60メッシュ)
 カラム温度分布 : $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内

〔実施例1〕

前記で得たP1のペレットを60質量%、出光石油化学製水添石油樹脂 アイマープ P-125 (以下、B1とも記す)を40質量%の割合で配合し、プラストミル (東洋精機社製)にて180°C、30分間混練し、ポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂を得た。この樹脂をポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム上に50 μm の厚みで塗布し、次いで延伸ポリプロピレンフィルムをこの上に120°Cでヒートシールし、ホットメルト接着体を作成した。

以下に述べる「評価方法」に従い評価した結果を第2表に示す。

「評価方法」

(1) ホットメルト接着剤用樹脂の溶融粘度

J I S K 6862に準拠し測定した。

- ・粘度計：ブルックフィールド型粘度計
- ・温度：180°C

(2) ホットメルト接着体の剥離接着強さ

- ・ J I S K 6 8 5 4 に準拠し測定した。

- ・ 試験片：巾 25 mm、長さ 100 mm

(3) ホットメルト接着体のせん断接着破壊温度

ホットメルト接着体の耐熱性を評価するために行った。この温度が高いほど耐熱性に優れる。

- ・ J I S K 6 8 5 9 に準拠し測定した。

- ・ 試験片：25 mm × 25 mm

- ・ 荷重：1 kg

- ・ 升温速度：2 °C / min

(4) ホットメルト接着剤用樹脂の加熱色相評価

・ 高温下での熱安定性については、ホットメルト接着剤用樹脂 20 g をガラス瓶に入れ、180 °C、72 時間加熱後の色相を目視で評価した。着色の度合いが小さいほど熱安定性に優れる。

・ 評価基準：薄黄色に変色したもの (O) 、濃い黄色あるいは褐色に変色したもの (X)

〔実施例 2〕

実施例 1 のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂の製造において (B 1) を 30 質量% に変え、パラフィン系プロセスオイルを 10 質量% 加えたこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を第 2 表に示す。

〔実施例 3〕

実施例 1 のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂の製造において、(B 1) を出光石油化学製水添石油樹脂 アイマープ P-90 (以下、B 2 とも記す) に変えたこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を第 2 表に示す。

〔プロピレン重合体 (P 2) の製造〕

(1) マグネシウム化合物の調製

内容積約 6 リットルのかきませ機付きガラス反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、これにエタノール約 2430 g、ヨウ素 16 g 及び金属マグネシウム 160 g を仕込み、かきませながら加熱して、還流条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状応生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物を得た。

(2) 固体触媒成分 (A) の調製

窒素ガスで十分置換した内容積 5 リットルのガラス製反応器に、上記 (1) で得られたマグネシウム化合物 (粉碎していないもの) 160 g、精製ヘプタン 80 ml、四塩化ケイ素 24 ml 及びタル酸ジエチル 23 ml を仕込み、系内を 80 °C に保ち、かきませながら四塩化チタン 770 ml を加えて 110 °C で 2 時間反応させたのち、固体成分を分離して 90 °C の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 1220 ml を加え、110 °C で 2 時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄して固体触媒成分 (A) を得た。

(3) プロピレンの気相重合

内容積 200 リットルの重合槽に、上記 (2) で得られた固体触媒成分 6.0 g / 時間、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 0.2 モル / 時間、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADM B) 0.012 モル / 時間、シクロヘキシルメチルジメトキシラン (CHMDMS) 0.012 モル / 時間、プロピレン 37 kg / 時間で供給し、70 °C、2.8 MPa (gauge) で重合を行ない、プロピレン重合体を製造した。得られたプロピレンパウダーに、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルパーオキシ

) -ヘキサンを混合し、さらに下記の添加剤処方を行い、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC 35-20型）にて押し出し造粒し、ペレットを製造した。得られたペレット（P2）について、前記「プロピレン重合体の樹脂特性の評価方法」により得られた結果を第1表に示す。ただし、DSC測定において、試料の溶融は、上述の測定法における120°Cから220°Cに変えて3分間行なった。

（添加剤処方）

- フェノール系酸化防止剤：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製
イルガノックス1010
1,000 ppm
- リン系酸化防止剤：P-E PQ
500 ppm
- 中和剤：ステアリン酸カルシウム：500 ppm
- 中和剤：DHT-4A：500 ppm

〔比較例1〕

実施例1において、P1のペレットをP2のペレットに変えたこと以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を第2表に示す。

〔プロピレン重合体（P3）の製造〕

内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン400mL、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、さらに、ジメチルアニリニウム（ペンタフルオロフェニル）ボレート2マイクロモルと、特開平3-163088号公報の実施例1と同様にして製造した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロライド1マイクロモルをトルエン中5分間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、

水素 0. 03 MPa (gauge) を導入した後、全圧で 0. 8 MPa (gauge) までプロピレンガスを導入し重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度 70 °C で、1 時間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン重合体 (P3) を得た。実施例 1 と同様に「プロピレン重合体の樹脂特性の評価方法」を行い、得られた結果を第 1 表に示す。

〔比較例 2〕

実施例 1 のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂の製造における P1 を、前記で得た P3 に変えたこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を第 2 表に示す。

〔比較例 3〕

実施例 1 のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂の製造において、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を 40 質量%、(B1) を 40 質量%、パラフィン系プロセスオイルを 20 質量% としたこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を第 2 表に示す。

第 1 表

樹脂特性	P1	P2	P3
$[\eta]$ (dl/g)	0. 5	2. 1	1. 9
mmmm	0. 45	0. 57	0. 02
rrrr	0. 024	0. 09	0. 108
rrrr / (1-mmmm)	0. 04	0. 21	0. 11
W25 (質量%)	91	30	99
MFR (g/10min)	310	2	2
M_w/M_n	2. 0	2. 3	2. 2
ΔH (J/g)	2.3	65. 2	—
T_m (°C)	75	159	—
T_c (°C)	34	105	—

— : 観測されず

第2表

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
〔I〕 成分	P1 (質量%)	60	60	60	—	—	—
	P2 (質量%)	—	—	—	60	—	—
	P3 (質量%)	—	—	—	—	60	—
〔II〕 成分	B1 (質量%)	40	30	—	—	40	—
	B2 (質量%)	—	—	40	—	30	40
	他成分 パラフィン系プロセスオイル (質量%)	—	10	—	—	—	—
SBS* (質量%)	—	—	—	—	—	10	20
評価結果	溶融粘度 (mPa · s)	7,000	4,500	6,100	10万以上	9,800	9,500
	剥離接着強さ (N/cm)	11.1	9.8	10.5	0.9	0.5	6.7
	せん断接着破壊温度 (°C)	79	72	75	72	68	74
	加熱色相	○	○	○	○	○	×

*SBS : スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体

産業上の利用可能性

本発明によれば、高温下での熱安定性や流動性に優れ、塗布が容易であり、廃棄時や焼却時に有毒ガス等の発生する恐れが少なく地球環境に優しく、低極性物質への接着性にも優れ、かつ、その接着面が耐熱性にも優れるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂が得られる。

請求の範囲

1. 下記の (1) 及び (2) を満たすプロピレン重合体 [I] 20 ~ 99 質量%、

(1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 0.2 ~ 0.6 である。

(2) ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) が下記の関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$$

及び粘着性付与樹脂 [II] 80 ~ 1 質量%からなるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

2. プロピレン重合体 [I] が下記の (3) を満たすプロピレン重合体である請求の範囲第 1 項記載のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

(3) テトラリン中 135 °C にて測定した極限粘度 [η] が 0.01 ~ 2.0 デシリットル/g である

3. プロピレン重合体 [I] が下記の (4) を満たすプロピレン重合体である請求の範囲第 1 項記載のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

(4) 升温クロマトグラフィーにおける 25 °C 以下で溶出する成分量 (W25) が 20 ~ 100 質量% である

4. プロピレン重合体 [I] が 2 個の架橋基を介して架橋構造を形成してなる遷移金属化合物と助触媒からなるメタロセン触媒を用いて重合されたものである請求の範囲第 1 項記載のポリオレフィン系

ホットメルト接着剤用樹脂。

5. 粘着性付与樹脂 [II] が、水素化石油樹脂である請求の範囲
第1項記載のポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂。

6. 下記の(1)及び(2)を満たすプロピレン重合体 [I], 20
~99質量%、

(1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 0.2 ~ 0.6 である

(2) ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) が下
記の関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$$

及び粘着性付与樹脂 [II] 80~1質量%をドライブレンドし、
溶融混練することを特徴とするポリオレフィン系ホットメルト接着
剤用樹脂の製造方法。

7. プロピレン重合体 [I] が下記の(3)を満たすプロピレン重
合体である請求の範囲第6項記載の製造方法。

(3) テトラリン中 135°C にて測定した極限粘度 [η] が 0.0
1 ~ 2.0 デシリットル/g である

8. プロピレン重合体 [I] が下記の(4)を満たすプロピレン重
合体である請求の範囲第6項記載の製造方法。

(4) 升温クロマトグラフィーにおける 25°C 以下で溶出する成分
量 (W25) が 20 ~ 100 質量% である

9. プロピレン重合体 [I] が 2 個の架橋基を介して架橋構造を形

成してなる遷移金属化合物と助触媒からなるメタロセン触媒を用いて重合されたものである請求の範囲第6項記載の製造方法。

10. 粘着性付与樹脂 [II] が、水素化石油樹脂である請求の範囲第6項記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09J123/12, 157/02, 201/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09J123/12, 157/02, 201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/20664 A2 (Minnesota Mining and Manufacturing Company), 29 April, 1999 (29.04.99), Claims; working examples 12, 22 & EP 1023339 A1	1-10
Y	JP 8-109360 A (Ube Industries, Ltd.), 30 April, 1996 (30.04.96), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-10
PA	WO 01/25300 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 12 April, 2001 (12.04.01), Claims	1-10
A	RIEGER, Bernhard et al., "Unsymmetric ansa-Zirconocene Complexes with Chiral Ethylene Bridges: Influence of Bridge Conformation and Monomer Concentration on the Stereoselectivity of the Propene Polymerization Reaction", Organometallics, American Chemical Society, (1994), Vol.13, pages 847 to 853	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 August, 2001 (02.08.01)	Date of mailing of the international search report 14 August, 2001 (14.08.01)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04947

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GAUTHIER, William, J. et al., "Elastomeric Poly(propylene): Influence of Catalyst Structure and Polymerization Conditions on Polymer Structure and Properties", <i>Macromolecules</i> , American Chemical Society, (1995), Vol.28, pages 3771 to 3778	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' C09J 123/12, 157/02, 201/00

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' C09J 123/12, 157/02, 201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 99/20664 A2 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 29. 4月. 1999 (29. 04. 99), 特許請求の範囲, 実施例12, 実施例22&EP 102 3339 A1	1-10
Y	JP 8-109360 A (宇部興産株式会社) 30. 4月. 1996 (30. 04. 96), 特許請求の範囲, 第【0011】段落(ファミーなし)	1-10
P A	WO 01/25300 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 12. 4月. 2001 (12. 04. 01), 特許請求の範囲	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 08. 01

国際調査報告の発送日

14.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克



4V 9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	RIEGER, Bernhard et al. Unsymmetric ansa-Zirconocene Complexes with Chiral Ethylene Bridges: Influence of Bridge Conformation and Monomer Concentration on the Stereoselectivity of the Propene Polymerization Reaction. <i>Organometallics</i> . American Chemical Society, 1994, Vol. 13, p. 847-853	1-10
A	GAUTHIER, William, J. et al. Elastomeric Poly(propylene): Influence of Catalyst Structure and Polymerization Conditions on Polymer Structure and Properties. <i>Macromolecules</i> . American Chemical Society, 1995, Vol. 28, p. 3771-3778	1-10